

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088214

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08L 29/04  
C08K 3/00  
C09D 5/00  
C09D129/04  
C09D163/00  
D21H 19/24  
D21H 21/16  
//(C08L 29/04  
C08L 63:00 )

(21)Application number : 2000-315839

(71)Applicant : UNITIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2000

(72)Inventor : KASAI MASATOSHI  
NOGUCHI HIROSHI

## (54) RESIN COMPOSITION AND PAPER COATING AGENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which gives a water solution having a good viscosity stability and hence being excellent in workability and exhibits excellent water resistance even when dried at a relatively low temperature; and a paper coating agent prepared by using the same.

SOLUTION: This resin composition is prepared by compounding (A) 100 pts.wt polyvinyl alcohol resin with (B) 1-30 pts.wt. polyepoxy compound and (C) 0.5-20 pts.wt. polyvalent metal salt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88214

(P2002-88214A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 L 0 5 5
129/04		129/04	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-315839 (P2000-315839)

(22) 出願日 平成12年9月11日 (2000.9.11)

(71) 出願人 591046685

ユニチカケミカル株式会社

大阪府堺市築港新町3丁目11番地

(72) 発明者 河西 将利

大阪府堺市若松台1-2-1-210

(72) 発明者 野口 博司

大阪府大阪市福島区福島4-1-79-703

(74) 代理人 100067921

弁理士 大島 道男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および紙コート剤

(57) 【要約】

【課題】 水溶液の状態での粘度安定性が良いため作業性に優れており、かつそれを比較的低温で乾燥しても優れた耐水性を発揮する樹脂組成物およびそれを用いた紙コート剤を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、(B)多官能エポキシ化合物1~30重量部、および(C)多価金属塩0.5~20重量部を配合してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、(B) 多官能エポキシ化合物1～30重量部、および(C) 多価金属塩0.5～20重量部を配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 多官能エポキシ化合物がエチレングリコールジグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (C) 多価金属塩が硫酸アルミニウムであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (A) ポリビニルアルコール系樹脂がダイアセトンアクリルアミドを共重合変性したポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (A) ポリビニルアルコール系樹脂が炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィン重合変性を共重合変性したポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1記載の樹脂組成物の水溶液を主成分とすることを特徴とする紙コート剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、作業性と耐水性に優れた樹脂組成物およびその水溶液を主成分とする紙用コート剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）系樹脂は、水溶性であるため、水系で使うことができ、また、物性面においても造膜性及び皮膜強度に優れ、また、セルロースとのなじみが良いことから紙用コート剤等に幅広く使用されてきた。しかしながら、その水溶液から得られた皮膜は耐水性が乏しく、これを改良する目的で種々の方法が検討されている。

【0003】例えば、PVAの水溶液にグリオキサール等のジアルデヒド類、金属塩などの架橋剤を添加し、耐水化する方法などが知られているが、これらの方法で十分な耐水性を得るためには、高温での処理や、酸触媒を用いた強酸条件下での処理が必要であり、使用できる用途が限定される。また、PVA水溶液に架橋剤を添加した系は溶液の粘度安定性が悪く、添加後に短時間でゲル化してしまうなどの作業性の点に問題を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決する方法として、アセトアセチル基を有するPVAにヒドラジン化合物を反応させる耐水化方法（特公平1-60192号公報）およびジアセトン基を有するPVAにヒドラジン類を反応させる耐水化方法（特開平8-151412号公報）が提案されており、これらの耐水化方法は、加熱や強酸添加などの特別な処理を必要とせず、ホ

ルムアルデヒドなどの有害物質の発生などが無い。しかしながら、この系においても架橋剤を添加すると、反応が急速に進み、溶液状態での可使用時間が短いという問題が解決されていない。

【0005】これらの溶液状態での可使用時間を長くし、作業性を実用レベルまで改良するため、本発明者らはジアセトンアクリルアミド-脂肪酸ビニルエステル共重合体のケン化物にヒドラジン系化合物を反応させる際、有機アミノ系化合物を共存させることにより、耐水性を損なわず、ポットライフを改良する方法を提案しており、

（特開平10-87936号公報）、これらの系は従来技術に比べて大幅に作業性が改良されているものの、溶液または混合液の状態では長時間放置すると、ゲル化が起こり、高濃度溶液で使用する場合は、ポットライフが十分とは言えず、溶液または混合液の状態では放置している間はゲル化が起こらない耐水化システムが切望されていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来技術の欠点を解決し、比較的高温または常温で乾燥しても、優れた耐水性を発揮し、その水溶液に架橋剤が共存しても、溶液の増粘およびゲル化が起こらず、作業性に優れた樹脂組成物およびその水溶液を主成分とする紙用コート剤を提供することを目的としたもので、(A) PVA系樹脂100重量部に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの(B) 多官能エポキシ化合物1～30重量部、および硫酸アルミニウムなどの

(C) 多価金属塩0.5～20重量部を配合してなることを特徴とする樹脂組成物、およびその水溶液を主成分とする紙用コート剤であり、(A) PVA系樹脂はダイアセトンアクリルアミドを共重合変性したPVA系樹脂または $\alpha$ -オレフィン単位を共重合変性したPVA系樹脂であることが望ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(A)成分として使用されるPVA系樹脂は、公知の方法によって得られる各種のPVA系樹脂が用いられる。例えば、脂肪酸ビニルエステルを塊状、溶液、懸濁、乳化などの公知の重合方法によって得られる脂肪酸ビニルエステル重合体を公知の方法でケン化することによって得られる。

【0008】本発明で使用するPVA系樹脂のケン化度は特に制限されないが、ケン化度は60モル%以上が好ましく、より好ましくは80モル%以上である。また、PVA系樹脂の重合度についても制限はないが、20℃における4重量%水溶液の粘度が1.5 mPa・s以上が好ましく、より好ましくは3～100 mPa・sの範囲である。

【0009】また、前記PVA系樹脂として、脂肪酸ビニルエステルにダイアセトンアクリルアミドや炭素数4

以下の $\alpha$ -オレフィンを共重合変性したPVA系樹脂を使用すると、本発明の目的である耐水化の効果が高い。

【0010】前記の共重合変性に使用される炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブテンなどが挙げられる。

【0011】これらのダイアセトンアクリルアミド共重合変性PVA系樹脂、炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィン共重合変性PVA系樹脂の変性度は特に制限はないが、ダイアセトンアクリルアミドの場合は0.5～15モル%が好ましく、より好ましくは1～10モル%である。また、炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィンの場合は1～10モル%が好ましく、より好ましくは2～8モル%である。ダイアセトンアクリルアミドおよび炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィンはそれぞれ脂肪酸ビニルエステルに共重合してもよいが、2種以上を共重合することもできる。

【0012】また、前記PVA系樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、脂肪酸ビニルエステルと共重合可能なダイアセトンアクリルアミドおよび炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィン以外の単量体を使用したり、また、連鎖移動剤を使用してポリマー末端を修飾するなどによって得られる変性PVAを使用することができる。その際、使用することのできる脂肪酸ビニルエステルと共重合可能な他の単量体としては、例えば、炭素数5以上のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などの重合性モノカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの重合性ジカルボン酸類、無水マレイン酸などの重合性ジカルボン酸無水物、重合性モノカルボン酸および重合性ジカルボン酸のエステル類や塩類、アクリルアミド、メタクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミドなどの重合性酸アミド類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル類、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基を有する単量体、メチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル、ポリオキシエチレンアリルエーテルなどのアリル化合物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物、酢酸イソプロペニルなどが挙げられるが、これに限らない。

【0013】ポリマー末端を修飾する連鎖移動剤としては、アルデヒド類、メルカプタン類、ハロゲン含有化合物、スルホン基含有化合物などを挙げることができるが、これに限らない。

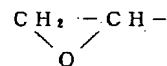
【0014】この他、得られたPVA系樹脂を本発明の効果を阻害しない範囲でアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、カチオン化、アセトアセチル化などの反応によって後変性したものでよい。

【0015】また、本発明で使用するPVA系樹脂は単独で使用してもよいが、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0016】本発明の(B)成分として使用される多官能エポキシ化合物とは、下記の化学式で示されるエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物のことで、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどが挙げられ、それ以外にも、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基を有するモノマーを重合あるいは共重成分とするポリマーなどが挙げられるが、これに限らない。なかでも、エチレングリコールジグリシジルエーテルはエポキシ当量(エポキシ基1当量に相当する分子量)が小さく、PVA系樹脂との反応性も高いことから、好ましい。

【0017】

【化1】



【0018】本発明で使用する多官能エポキシ化合物(B)の添加量は、PVA系樹脂100重量部に対して、0.5～30重量部であり、好ましくは1～20重量部である。多官能エポキシ化合物の添加量が0.5重量部より少ない場合は、耐水化の目的を達成することができず、添加量を30重量部より多くしても、耐水化効果は変わらないだけでなく、優れた造膜性や皮膜強度などのPVAの特性が損なわれることがある。

【0019】また、本発明で使用する多価金属塩(C)としては、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、マグネシウム等の塩が挙げられ、より具体的には、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、水酸化アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、チオジグリコール酸アルミニウム、3フッ化アルミニウム、トリメチルアルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド等のアルミニウム塩、およびアルミニウムの酸性

水溶液、塩化チタン、2ホウ化チタン、2ケイ化チタン、チタンエトキシド、チタン2-エチル-1-ヘキサノレート、水素化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、テトラブトキシチタン、チタンテトライソプロポキシドなどのチタン塩、およびチタンの酸性水溶液、塩化ジルコニウム、炭化ジルコニウム、2ホウ化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、2ケイ化ジルコニウム、水素化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムn-プロポキシド、四塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等のジルコニウム塩、およびジルコニウムの酸性水溶液、酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、クエン酸マグネシウム、マグネシウムエトキシド、フッ化マグネシウム、水酸化マグネシウム、乳酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムなどのマグネシウム塩、およびマグネシウムの酸性水溶液などが挙げられるが、これらに限られない。中でも、水溶性の多価金属塩の効果が高く、特に硫酸アルミニウムが好適である。

【0020】本発明で使用される多価金属塩(C)の添加量としては、PVA系樹脂100重量部に対して、0.5~20重量部であり、好ましくは1~15重量部である。多価金属塩の添加量が0.5重量部より小さい場合には、本発明の目的である常温乾燥での耐水化を達成することができず、添加量を20重量部より多くすると、耐水性が逆に低下するとともに、優れた造膜性や皮膜強度などのPVAの特性が損なわれることがある。

【0021】本発明の組成物は混合水溶液として調製され、乾燥により水分を除去した段階で反応が終了し、耐水性を発揮する樹脂組成物となる。混合水溶液の作製方法としては、あらかじめ(A)PVA系樹脂、(B)多官能エポキシ化合物、および(C)多価金属塩の各水溶液を作製し、それぞれの水溶液を混合することによって調製することができるが、溶解槽に(A)PVA系樹脂、(B)多官能エポキシ化合物、(C)多価金属塩、および水を仕込み、90℃程度の温度で攪拌溶解することによっても調製することができ、上記(A)、(B)および(C)を溶解槽に添加する際の順序に特に制限はない。

【0022】本発明の組成物の混合水溶液には、必要に応じて、PVA系樹脂以外の水溶性樹脂、水分散性樹脂、あるいは無機充填剤、可塑剤、pH調整剤および多官能エポキシ化合物以外の架橋剤を併用して用いることもできる。

【0023】併用することのできる他の水溶性樹脂あるいは水分散性樹脂としては、アルブミン、ゼラチン、カ

ゼイン、でんぷん、アラビアゴム、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、N-置換あるいは非置換(メタ)アクリルアミド変性PVA、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、水溶性ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミンスルホン共重合体あるいはこれらのアルミニウム塩、カチオン化でんぷん、カチオン化ポリ(メタ)アクリルアミド、カチオン化ポリアミド樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン/酢酸ビニル共重合体エマルジョン、(メタ)アクリルエステル系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョンが挙げられるが、これに限らない。

【0024】これらの水溶性樹脂あるいは水分散性樹脂を本発明で使用されるPVA系樹脂、多官能エポキシ化合物および多価金属塩とに併用する場合の添加量としては、PVA系樹脂100重量部に対して500重量部以下、好ましくは300重量部以下で使用される。

【0025】また、本発明において併用しうる無機充填剤としてシリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、サチンホワイト等が挙げられる。この場合の割合としては、通常、PVA系樹脂/充填剤が1/100~100/1、好ましくは5/100~100/5の範囲から選ばれる。

【0026】本発明において併用しうる可塑剤としては、グリセリン、ソルビトール、ジブチルフタレート等が挙げられ、pH調整剤としては塩酸、硫酸などの各種酸性物質、水酸化ナトリウム、アンモニア、ジアミン系化合物などの各種塩基性物質等が挙げられ、多官能エポキシ化合物以外の架橋剤としては、ジアルデヒド系化合物等が挙げられ、これらを本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0027】本発明の樹脂組成物は、紙コート剤、各種バインダー、接着剤、乳化分散剤、繊維糊剤、表面処理剤、フィルム等の高度な耐水性を要求される用途に有用であり、中でも、紙コート剤として有用である。

【0028】本発明の樹脂組成物を紙コート剤として使用する場合には、本発明の樹脂組成物の水溶液をエアナイフコーター、ロールブレードコーター、ドクターブレードコーターなどの通常使用されている方法を用いて、一般上質紙のほか、撥水紙、感熱紙、感圧紙、転写紙、防錆紙、剥離紙、着色紙、艶紙、アート紙、コート紙、板紙、ダンボール紙等に塗工した後、乾燥して使用される。塗工量は一般には乾燥重量が0.1~50g/m<sup>2</sup>程度であるが、特にこれに制限されるものではなく、使用目的に応じて決められる。

【0029】PVA系樹脂、多官能エポキシ化合物、多価金属塩からなる本発明の樹脂組成物が、水溶液の状態

ではポットライフが長いにも関わらず、常温で乾燥して得られる皮膜が高度な耐水性を有する理由については十分解明されたわけではないが、PVA系樹脂の水酸基と多官能エポキシ化合物のエポキシ基との反応が水溶液という比較的濃度の低い条件下では反応せず、乾燥が進み、濃縮された条件下で反応が起こり、架橋構造を形成するためと考えられる。その際、多価金属塩が触媒的に作用すると考えられ、多価金属塩が存在しない状態では、濃縮されても反応は起こらないと考えられる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す\*

$$\text{熱水不溶分率 (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

(1)

【0031】②. 耐水性 (塗工紙の耐水性試験)

樹脂組成物の5%水溶液を50g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥後の塗工量が1g/m<sup>2</sup>になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、乾燥ドラムを使用して50℃で乾燥して塗工紙を得た。上記塗工紙を20℃の水中に一昼夜浸漬した後、指でこすって塗工物が溶出する程度を判定する耐水性の試験を行った。

○: 粘つきがない。

×: 粘つきが多い。または、塗工物が溶出している。

【0032】③. 水溶液の粘度安定性試験

樹脂組成物の水溶液を30℃で2ヶ月放置し、水溶液の粘度変化を調べ、ゲル化しているかどうかを観察した。

○: 溶液の増粘、ゲル化が起こっていない。

×: 溶液が増粘している。またはゲル化している。

【0033】④. 総合評価

◎: 水溶液の粘度安定性が優れ、耐水性が非常に優れている。

○: 水溶液の粘度安定性および耐水性がともに実用レベルである。

×: 水溶液の粘度安定性、耐水性のどちらかあるいは両方が実用レベルに達していない。

【0034】合成例1

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル472重量部、およびメタノール295重量部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温を60℃まで昇温した。この系に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1重量部をメタノール50重量部に溶解した溶液を添加し、重合を開始した。重合開始後、5時間かけて、ジアセトンアクリルアミド45重量部をメタノール35重量部に溶解した溶液を一定速度で滴下し、6時間後に重合禁止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し、重合を停止した。重合収率は88%であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら残存する酢酸ビニルを留出し、ジアセトンアクリルアミド共重合成分を含有する酢酸ビニル系重合体の50%メタノール溶液を得た。この混合物500重量部にメタノール50重量部と水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液10重量部とを加えてよく混合し、40℃

\* する。なお、得られた樹脂組成物についての評価は次の基準に従って行った。

①. 耐水性 (フィルムの耐水性試験)

樹脂組成物の混合水溶液をポリエチレンテレフタレート製のシート上に流延して20℃、65%RH中で4日間乾燥し、厚み100μmのキャストフィルムを作製し、以下のようにして熱水不溶分率を測定した。試料(乾燥重量W<sub>1</sub>)を95℃の熱水に1時間浸漬して可溶成分を溶解させ、不溶残留分を105℃で乾燥し、その重量W<sub>2</sub>を測定して下記の式(1)により算出した。

でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥して、ダイアセトンアクリルアミドを共重合変性したPVA系樹脂を得た。この樹脂のジアセトンアクリルアミド単位の変性度は5.0モル%であり、重合度は1680、ケン化度は98.4モル%であった。

【0035】合成例2

20 攪拌機、温度計、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を取り付けた加圧反応槽に、酢酸ビニル500重量部、メタノール95重量部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温を60℃まで昇温した。この系に、反応槽の圧力が5kg/cm<sup>2</sup>になるようエチレンを仕込み、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.2重量部をメタノール10重量部に溶解した溶液を注入し、重合開始した。重合中はエチレンを導入して、反応槽内の圧力を5kg/cm<sup>2</sup>に維持し、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.8重量部をメタノール40重量部に溶解した溶液を一定速度で添加し、6時間後、重合収率が48%になったところで、反応槽を冷却して重合を停止した。さらに、反応槽を常圧に戻し、窒素ガスをバブリングして完全に脱エチレンを行い、得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら残存する酢酸ビニルを留出し、エチレン共重合成分を含有する酢酸ビニル系重合体の50%メタノール溶液を得た。この混合物500重量部にメタノール50重量部と水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液10重量部とを加えてよく混合し、40℃でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥して、エチレンを共重合変性したPVA系樹脂を得た。この樹脂のエチレン単位の変性度は4.0モル%であり、重合度は1660、ケン化度は98.2モル%であった。

【0036】実施例1

重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVA100重量部を900重量部の水に溶解した水溶液にエチレングリコールジグリシジエーテル10重量部、硫酸アルミニウム5重量部を添加し、常温で攪拌し、硫酸アルミ

ニウムを完全に溶解させた後、さらに、純水を加え、濃度5%の混合水溶液を作製した。

【0037】この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は89.5%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例2

PVA系樹脂を重合度550、ケン化度88.1モル%のPVAに変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率84.2%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例3

PVA系樹脂を重合度1010、ケン化度95.4モル%のPVAに変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は86.8%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例4

多官能エポキシ化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル10重量部をグリセロールトリグリシジルエーテル20重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は82.4%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0041】実施例5

多官能エポキシ化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を10重量部から3重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は75.5%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果は表1に示す。

#### 【0042】実施例6

多価金属塩として、硫酸アルミニウムの添加量を5重量部から2重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は85.9%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例7

多価金属塩として、硫酸アルミニウム5重量部を硫酸アンモニウムアルミニウム15重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は84.6%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例8

PVA系樹脂として、重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVAに代えて、合成例1で得られたダイアセトンアクリルアミド共重合変性PVA系樹脂(変性度5.0モル%、重合度1680、ケン化度98.4モル%)を使用した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は93.2%と非常に高く、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例9

PVA系樹脂として、重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVAに代えて、合成例2で得られたエチレン共重合変性PVA系樹脂(変性度4.0モル%、重合度1660、ケン化度98.2モル%)を使用した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。また、キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は92.5%と非常に高く、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られず、いずれも耐水性は良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0046】比較例1

エチレングリコールジグリシジルエーテルを添加しない以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。しかしながら、キャストフィルムの耐水性試験では、フィルム



は熱水に完全に溶解し、不溶分率は0.0%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、塗膜は完全に溶出し、耐水性は非常に低かった。結果を表1に示す。

#### 【0047】比較例2

硫酸アルミニウムを添加しない以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。しかしながら、キャストフィルムの耐水性試験では、フィルムは熱水に溶解し、不溶分率は0.0%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、塗膜の一部が溶出し、表面に粘つきが見られ、耐水性は低かった。結果を表1に示す。

#### 【0048】比較例3

エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を10重量部から0.5重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。しかしながら、キャストフィルムの耐水性試験では、フィルムは熱水に完全に溶解し、不溶分率は0.0%であり、さらに塗工紙の耐水性試験でも、塗膜は完全に溶出し、耐水性は非常に低かった。結果を表1に示す。

#### 【0049】比較例4

エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を10重量部から40重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であ

\*り、ゲル化は起こらなかった。しかしながら、その混合液から得られたキャストフィルムは脆く、さらに塗工紙を作製する際にも、塗膜のひび割れ等が起こった。それぞれフィルム、塗膜として実用に耐えるものではなく、耐水性試験を行うことができなかった。結果を表1に示す。

#### 【0050】比較例5

硫酸アルミニウムの添加量を5重量部から0.2重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。キャストフィルムの耐水性試験では、得られたフィルムの熱水不溶分率は32.8%と低く、さらに塗工紙の耐水性試験でも、表面の粘つきは見られ、いずれも耐水性は低かった。結果を表1に示す。

#### 【0051】比較例6

硫酸アルミニウムの添加量を5重量部から30重量部に変更した以外は実施例1と同様にして濃度5%の混合液を作製した。この水溶液を30℃で放置したところ、溶液粘度は2ヶ月間安定であり、ゲル化は起こらなかった。しかしながら、その混合液から得られたキャストフィルムは脆く、さらに塗工紙を作製する際にも、塗膜のひび割れ等が起こった。それぞれフィルム、塗膜として実用に耐えるものではなく、耐水性試験を行うことができなかった。結果を表1に示す。

#### 【0052】

#### 【表1】

	熱水不溶分率 (%)	塗工紙の耐水性	溶液の安定性	総合評価
実施例1	89.5	○	○	○
実施例2	84.2	○	○	○
実施例3	86.8	○	○	○
実施例4	82.4	○	○	○
実施例5	75.5	○	○	○
実施例6	85.9	○	○	○
実施例7	84.6	○	○	○
実施例8	93.2	○	○	◎
実施例9	92.5	○	○	◎
比較例1	0.0	×	○	×
比較例2	0.0	×	○	×
比較例3	0.0	×	○	×
比較例4	試験できなかった		○	×
比較例5	32.8	×	○	×
比較例6	試験できなかった		○	×



(8)

特開2002-88214

13

14

安定性が良く、作業性に優れており、しかもそれを比較的低温で乾燥しても優れた耐水性を発揮する樹脂組成物\*

\* およびそれを用いた紙コート剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマート (参考)

D 2 1 H 19/24

D 2 1 H 19/24

C

21/16

21/16

//(C 0 8 L 29/04

(C 0 8 L 29/04

63:00)

63:00)

A

F ターム (参考) 4J002 BE021 BE031 CD002 CD012  
CD192 DB016 DD036 DD066  
DD076 DD086 DE096 DE136  
DE146 DE196 DE236 DF036  
DG046 DH046 DJ006 DK006  
EC076 EE046 EG036 EG046  
EZ006 FD010 FD020 GH00  
GJ01 GK00  
4J038 CE021 DB032 DB222 GA09  
HA106 HA166 HA336 HA376  
HA416 JC38 KA08 KA10  
MA08 NA04 NA24 NA25 PA18  
PB02 PB05 PC10  
4L055 AG08 AG59 AG64 AG73 AG88  
AG89 AH23 AJ03 BE08 EA32  
FA19 FA22 FA30 GA05 GA06  
GA12 GA13 GA14 GA17 GA19  
GA43 GA47